

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-26913
(P2003-26913A)

(43)公開日 平成15年1月29日(2003.1.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 F 0 7 1
C 0 8 G 64/04		C 0 8 G 64/04	4 J 0 0 2
64/30		64/30	4 J 0 2 9
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 5 D 0 2 9
C 0 8 K 3/32		C 0 8 K 3/32	5 D 0 7 5

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-108894(P2002-108894)	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成14年4月11日(2002.4.11)	(72)発明者	船越 渉 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
(31)優先権主張番号	特願2001-120029(P2001-120029)	(72)発明者	三好 孝則 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
(32)優先日	平成13年4月18日(2001.4.18)	(74)代理人	100077263 弁理士 前田 純博 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ディスク基板および芳香族ポリカーボネート組成物

(57)【要約】

【課題】 成形時金型の形状を正確に転写した芳香族ポリカーボネートディスク基板を提供する。特にレーザー光等の光によって情報の記録、再生、あるいはさらに消去等を行う光記録媒体を製造するに好適である。

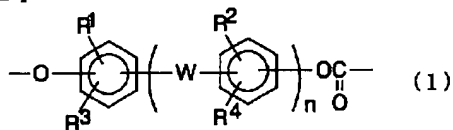
【解決手段】 特定構造を有し粘度平均分子量が12,000~17,000である芳香族ポリカーボネートと、炭素数10~25の脂肪族モノカルボン酸と炭素数2~10の脂肪族多価アルコールとのエステルとからなる芳香族ポリカーボネート組成物であり、ディスク基板のエンタルピー緩和量をH1(J/g)、芳香族ポリカーボネート組成物エンタルピー緩和量をH2(J/g)としたとき、 $0.45 \times H2 \leq H1 \leq 1.15 \times H2$ であり、 $1.5 \leq H2 \leq 3.0$ 、かつ $0.9 \leq H1 \leq 2.9$ であるディスク基板。

1

【特許請求の範囲】

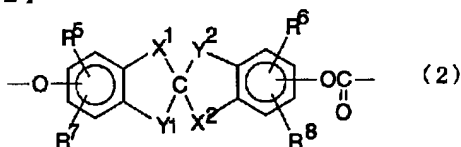
【請求項1】 (A) 下記式(1)

【化1】



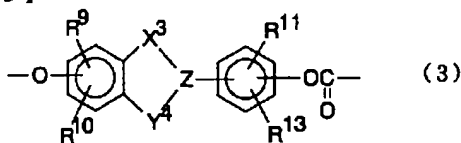
〔ここでR¹, R², R³およびR⁴は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、そしてWは単結合、炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数5～10のシクロアルキリデン基、炭素数5～10のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基またはスルホン基であり、nは0～2の整数を表す〕で表される繰返し単位、下記式(2)

【化2】

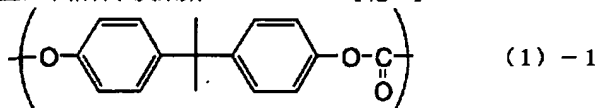


〔ここでR⁵, R⁶, R⁷およびR⁸は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、X¹, X², Y¹, Y²は互いに独立に炭素数1～5のアルキレン基である〕で表される繰返し単位、および下記式(3)

【化3】



〔ここでR⁹, R¹⁰, R¹¹およびR¹³は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、X³およびY⁴は互いに独立に単結合、炭素数1～5*



で表される繰返し単位を主たる繰返し単位とする請求項1～6のいずれか1項に記載のディスク基板。 ※

$$K = (Tgd - 144)^2 + (H2 - 2.5)^2 \quad (5)$$

〔ここでTgdはディスク基板のガラス転移温度(℃)でありそしてH2の定義は上記式(4)に同じである。〕で定義されるKの値が0～1.5の間にある請求項7に記載のディスク基板。

*のアルキレン基であり、Zは3個の結合手を有する同一の炭素原子を含む炭素数1～6の炭化水素基である、但しX³およびY⁴が同時に単結合である場合は除く〕で表される繰返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を主たる繰返し単位としそして粘度平均分子量が12,000～17,000である芳香族ポリカーボネート、ならびに炭素数10～25の脂肪族モノカルボン酸と炭素数2～10の脂肪族多価アルコールとのエステルを含有してなる芳香族ポリカーボネート組成物よりなり、そして(B)下記式(4)

$$0.45 \times H2 \leq H1 \leq 1.15 \times H2 \quad (4)$$

〔ここでH2は上記芳香族ポリカーボネート組成物のエンタルピー緩和量(J/g)であり、そしてH1はこのディスク基板のエンタルピー緩和量(J/g)である、ただしH2は1.5～3.0の間にある数字であり、H1は0.9～2.9の間にある数字である〕を満足するディスク基板。

【請求項2】 芳香族ポリカーボネート組成物が芳香族ポリカーボネート100重量部および炭素数10～25の脂肪族モノカルボン酸と炭素数2～10の脂肪族多価アルコールとのエステル0.005～0.2重量部を含有する請求項1に記載のディスク基板。

【請求項3】 該ディスク基板にさらにリンオキソ酸0.000001～0.01重量部を含有する請求項2に記載のディスク基板。

【請求項4】 上記式(4)に代えて下記式(4)-1

0.5×H2≤H1≤1.0×H2 (4)-1

〔ここでH1、H2の定義は上記式(4)に同じである〕を満足する請求項1～3のいずれか1項に記載のディスク基板。

【請求項5】 H2が1.7～2.5(J/g)の範囲の数値である請求項1～4のいずれか1項に記載のディスク基板。

【請求項6】 H1が1.0～2.5(J/g)の範囲の数値である請求項1～5のいずれか1項に記載のディスク基板。

【請求項7】 芳香族ポリカーボネートが下記式(1)-1

【化4】

※【請求項8】 下記式(5)

★【請求項9】 芳香族ポリカーボネートが相当する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとからエステル交換触媒の存在下に熔融重縮合法により製造されたものである請求項1～8のいずれか1項に記載のディスク基

3

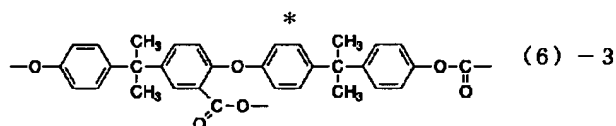
板。

【請求項10】 エステル交換触媒がリチウム化合物、カリウム化合物、ルビジウム化合物およびセシウム化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属化合物を含有する請求項9に記載のディスク基板。

【請求項11】 エステル交換触媒が第4級アンモニウム化合物および第4級ホスホニウム化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項9または10に記載のディスク基板。

【請求項12】 芳香族ポリカーボネートが下記式(6)-1

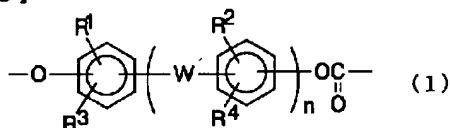
【化5】



で表される分岐単位を、全カーボネート結合に対して0.001~0.15モル%含有する請求項7または8に記載のディスク基板。

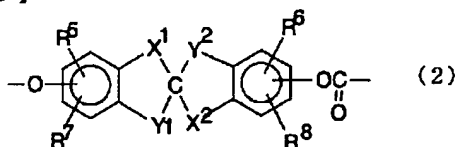
【請求項13】 (A) 下記式(1)

【化8】



【ここでR¹, R², R³およびR⁴は互いに独立に水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~10のアラルキル基または炭素数6~10のアリール基であり、そしてWは単結合、炭素数2~10のアルキリデン基、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数5~10のシクロアルキリデン基、炭素数5~10のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基またはスルホン基であり、nは0~2の整数を表す】で表される繰返し単位、下記式(2)

【化9】



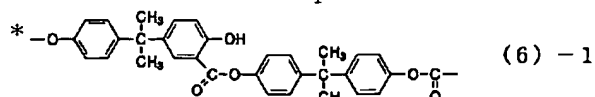
【ここでR⁵, R⁶, R⁷およびR⁸は互いに独立に水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~10のアラルキル基または炭素数6~10のアリール基であり、X¹, X², Y¹, Y²は互いに独立に炭素数1~5のアルキレン基である】で表される繰返し単位および下記式(3)

【化10】

※

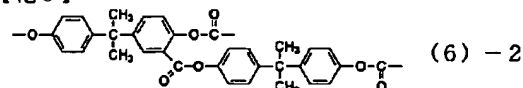
50 【請求項17】 請求項13に記載の芳香族ポリカーボ

4



で表される単位、下記式(6)-2

【化6】

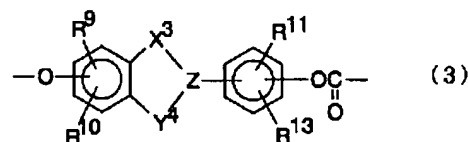


10 で表される分岐単位および下記式(6)-3

【化7】

※

20



【ここでR⁹, R¹⁰, R¹¹およびR¹³は互いに独立に水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~10のアラルキル基または炭素数6~10のアリール基であり、X³およびY⁴は互いに独立に単結合、炭素数1~5のアルキレン基であり、Zは3個の結合手を有する同一の炭素原子を含む炭素数1~6の炭化水素基である。但しX³およびY⁴が同時に単結合である場合は除く】で表される繰返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を主たる繰返し単位としそして粘度平均分子量が12,000~17,000である芳香族ポリカーボネート、ならびに炭素数10~25の脂肪族モノカルボン酸と炭素数2~10の脂肪族多価アルコールとのエステルを含有してなる芳香族ポリカーボネート組成物よりなり、そして(B')エンタルピー緩和量H2(J/g)が0.9~2.9J/gの範囲にあるディスク基板製造用芳香族ポリカーボネート組成物。

【請求項14】 芳香族ポリカーボネート組成物が相当する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとからエステル交換触媒の存在下で溶融重縮合法により製造されたものである請求項13に記載の組成物。

【請求項15】 エステル交換触媒がリチウム化合物、カリウム化合物、ルビジウム化合物およびセシウム化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属化合物を含有する請求項14に記載の組成物。

【請求項16】 エステル交換触媒が第4級アンモニウム化合物および第4級ホスホニウム化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項14または15に記載の組成物。

ネット組成物のディスク基板製造用素材としての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形加工時、金型の形状を正確に転写し、機械特性良好なディスク基板および芳香族ポリカーボネート組成物に関する。中でも、光ディスク基板、とりわけレーザー光等の光によって情報の記録、再生、あるいはさらに消去等を行う光記録媒体に好適な芳香族ポリカーボネート製ディスク基板に関する。

【0002】

【従来の技術】光記録媒体は、高密度、大容量でかつ、再生あるいは記録ヘッドと非接触という特徴を有し、再生専用のコンパクトディスクやビデオディスク、追記可能な光ディスク、さらには記録、再生、消去可能な光磁気ディスク、相変化ディスク等が開発され実用化されている。

【0003】このような光記録媒体の基板は、大量生産可能な芳香族ポリカーボネート等の光学特性に優れた有機樹脂を用いて射出成形、射出圧縮成形等の手法により成形される。光記録媒体はこの基板上に、記録層、反射層、光干渉の誘電体層、さらには有機層等をスパッタリング、蒸着、コーティング等により積層することにより製造される。

【0004】これらの基板には、データ、記録フォーマット、番地、トラックガイド等の情報がグループ、ビット等で前もって記録されている。かかる基板はスタンパーに凹凸の形で前もって情報を記録しておき、射出成形、あるいは射出圧縮成形により転写することにより製造される。

【0005】しかし射出成形、あるいは射出圧縮成形により、スタンパーに形成されたビット、グループ等の形状を完全に基板に転写させることは容易ではない。加えて、媒体の高密度化が進むにつれ、基板のトラックピッチが小さくなり、あるいはビット、グループの傾斜が急峻になり、スタンパーに形成されたビット、グループ等の形状を完全に基板に転写させることはますます困難となり、転写性向上は成形工程での大きな課題になっている。

【0006】更に最近提案されているDVD-RAMでは、基板の厚さが従来の1.2mmから0.6mmに薄くなり、転写性が一層重要な問題として注目を集めている。すなわち、基板の厚さが1.2mmより0.6mmに薄くなることにより、基板射出成形時、金型表面間の距離が短くなり、基板キャビティー内において、樹脂が基板内周から外周に移動する間に樹脂温度が大きく低下し、その結果基板外周部の転写性が大きく低下することに由来している。

【0007】従来転写性を向上させるためには、成形条件の観点からは、樹脂温度、金型温度、射出圧力等をあ

げる対策が採られてきた。しかしかかる方策では、基板製造時の重要特性である成形安定性、設備能力等の観点から新たな問題が発生する場合がある。

【0008】例えば、樹脂温度をあげると、スプルーが金型から引き出されるときノズル先端部から樹脂を引きだし、スプルー後部に糸を引く、いわゆる糸引き現象が発生し易くなる。糸引きが発生すると、“糸”が金型内にはさまれスタンパー、金型の損傷等の装置損傷が発生する事故が発生し、また端部が基板に付着した場合に
10 は、基板取り出しロボットの停止、キャビティー内残留による成形基板特性悪化等の恐れが発生することになる。

【0009】糸引きを抑えるため、樹脂温度を低下させると転写性が低下するだけでなく、ジッター低下に重要な特性である複屈折が悪化する問題が新たに発生することがある。また転写性を向上させるため、射出圧をあげた場合、基板内部に残留応力が発生し複屈折が大きくなる新たな問題が発生する。

【0010】上述したように基板成形条件だけでは転写性向上に限界があるため、芳香族ポリカーボネートの分子量を低下させる方策も検討されている。すなわち各ポリカーボネートメーカーの光ディスクグレードは粘度平均分子量で15,500前後であるが、更に最近では15,100程度まで低下させる場合も見られる。

【0011】芳香族ポリカーボネート分子量を更に低下させることも転写性対策として有効であるが、ポリカーボネート樹脂ハンドブック（日刊工業新聞社、1992年発行）170ページの図6-3に示される如く、分子量が15,000以下になると、種々の機械的強度が急激に低下することとなり、芳香族ポリカーボネートの優れた特性である破断強度、破断伸度が大きく低下し、脆性破壊が起こるようになる。
30

【0012】更にディスク特性の面よりみても基板面ぶれ、その増大に大きな影響を与えることが予想され現状以上の分子量変更は好ましい方向ではないと推定される。

【0013】また、基板成形ポリマー自体を変更することを考慮してみても、一般的に従来公知のポリマーにおいては、流動性の高い材料は室温での機械的強度が小さく代替材料の選定も困難である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる課題を解決して、転写性に優れた記録媒体用基板および記録媒体を提供するためになされたものであり、とりわけ、転写性、複屈折特性に優れた光記録媒体用ディスク基板および光記録媒体を提供するためになされたものである。

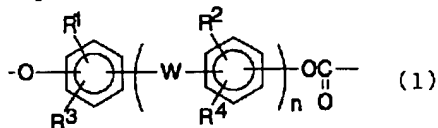
【0015】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、以下の2つの発明からなる。1つの発明は下記式(1)

【0016】

7

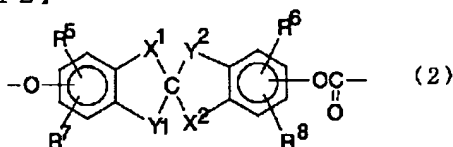
【化11】



【0017】[ここでR¹, R², R³およびR⁴は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、そしてWは単結合、炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数5～10のシクロアルキリデン基、炭素数5～10のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基またはスルホン基であり、nは0～2の整数を表す]で表される繰り返し単位、下記式(2)

【0018】

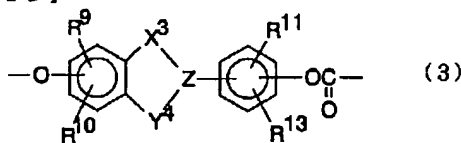
【化12】



【0019】[ここでR⁵, R⁶, R⁷およびR⁸は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、X¹, X², Y¹, Y²は互いに独立に炭素数1～5のアルキレン基である]で表される繰り返し単位および下記式(3)

【0020】

【化13】



【0021】[ここでR⁹, R¹⁰, R¹¹およびR¹³は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、X³およびY⁴は互いに独立に単結合、炭素数1～5のアルキレン基であり、Zは3個の結合手を有する同一の炭素原子を含む炭素数1～6の炭化水素基である、但しX³およびY⁴同時に単結合である場合は除く]で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を主たる繰り返し単位とし、そして年度平均分子量が12,000～17,000である芳香族ポリカーボネートならびに炭素数10～25の脂肪族モノカルボン酸と炭素数2～10の脂肪族多価アルコールとのエステルを含有してなる芳香族ポリカーボネート組成物よりなり、そして(B)下記式

(4)

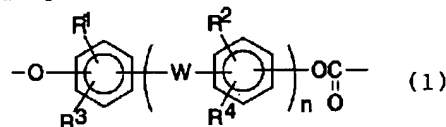
8

0.45×H2≤H1≤1.15×H2 (4)

[ここでH2は上記芳香族ポリカーボネート組成物のエンタルピー緩和量(J/g)であり、そしてH1はこのディスク基板のエンタルピー緩和量(J/g)である、ただしH2は1.5～3.0の間にある数字であり、H1は0.9～2.9の間にある数字である]を満足するディスク基板である。もうひとつの発明は下記式(1)

【0022】

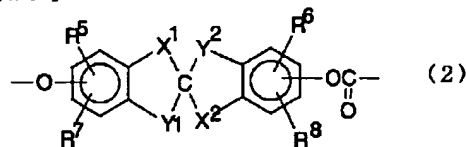
【化14】



【0023】[ここでR¹, R², R³およびR⁴は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、そしてWは単結合、炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数5～10のシクロアルキリデン基、炭素数5～10のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基またはスルホン基であり、nは0～2の整数を表す]で表される繰り返し単位、下記式(2)

【0024】

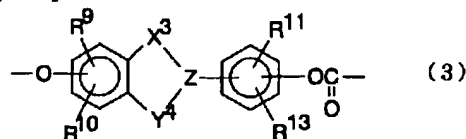
【化15】



【0025】[ここでR⁵, R⁶, R⁷およびR⁸は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、X¹, X², Y¹, Y²は互いに独立に炭素数1～5のアルキレン基である]で表される繰り返し単位および下記式(3)

【0026】

【化16】



【0027】[ここでR⁹, R¹⁰, R¹¹およびR¹³は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、X³およびY⁴は互いに独立に単結合、炭素数1～5のアルキレン基である。但しX³およびY⁴同時に単結合である場合は除き、Zは3個の結合手を有する同一の炭素原子を含む炭素数1～6の炭化水素基で

ある]で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を主たる繰り返し単位とし、そして粘度平均分子量が12,000~17,000である芳香族ポリカーボネートならびに炭素数10~25の脂肪族モノカルボン酸と炭素数2~10の脂肪族多価アルコールとのエステルを含有してなる芳香族ポリカーボネート組成物よりなり、そして(B')エンタルピー緩和量H2(J/g)が0.9~2.9J/gの範囲にあるディスク基板製造用芳香族ポリカーボネート組成物である。

【0028】

【発明の実施の形態】(芳香族ポリカーボネート組成物)本発明に言うエンタルピー緩和量は、昇温法DSC測定によりガラス転移点(Tg)付近に観測されるエンタルピー緩和であり、本発明者等は鋭意研究の結果、芳香族ポリカーボネート組成物よりなるディスク基板において、該エンタルピー緩和量を一定の範囲になるように製造されたディスク基板が転写性と機械特性が良好であることを見出し本発明に到達した。

【0029】すなわち本発明者らの知見によると、下記式(4)

$$0.45 \times H2 \leq H1 \leq 1.15 \times H2 \quad (4)$$

[ここでH2は上記芳香族ポリカーボネート組成物のエンタルピー緩和量(J/g)であり、そしてH1はこのディスク基板のエンタルピー緩和量(J/g)である、ただしH2は1.5~3.0の間にある数字であり、H1は0.9~2.9の間にある数字である]を満足するディスク基板が転写性において良好であり、さらに詳細には下記式(4)-1

$$0.5 \times H2 \leq H1 \leq 1.0 \times H2 \quad (4)-1$$

[ここでH1、H2の定義は上記式(4)に同じである]を満足するディスク基板が好ましい。より好ましくは上記式H2が1.7~2.5の範囲の数値である場合、および/またはH1が1.0~2.5の範囲の数値である場合である。

【0030】かかる芳香族ポリカーボネート組成物からなる光ディスク基板において、該芳香族ポリカーボネート組成物のエンタルピー緩和量およびそのディスク基板のエンタルピー緩和量が基板転写性に関与する明確な理由は明らかではないものの、両者のエンタルピー緩和量は熱力学的平衡状態からの過剰エンタルピー量、すなわち過剰体積と関係づけられることより推察することができる。そして、芳香族ポリカーボネート組成物のエンタルピー緩和量が特定の値を有するとともに、その芳香族ポリカーボネート組成物からなるディスク基板のエンタルピー緩和量が特定範囲内にあるディスク基板が過剰体積の減少に有利であり、スタンパー形状をより正確に転写し得るのではないかと推察される。

【0031】かかる芳香族ポリカーボネート組成物のエンタルピー緩和量およびそのディスク基板のエンタルピー

緩和量が、上記式(4)を満たすように芳香族ポリカーボネート組成物および光ディスク基板を製造する方法としては、例えば、以下記述する特定芳香族ポリカーボネートより得られる特定芳香族ポリカーボネート組成物を、特定温度以上に昇温したのち特定温度範囲まで、特定時間内に急激に冷却することによって芳香族ポリカーボネート組成物を製造しそしてこの組成物を成形することによって光ディスク基板を得る方法が挙げられる。

【0032】該特定温度とは、芳香族ポリカーボネート組成物の熔融粘度が400Pa-s以下になる温度まで昇温しておくのが好ましい。さらに好ましくは300Pa-s以下、より好ましくは200Pa-s以下、特に好ましくは100Pa-s以下になるまで昇温する。

【0033】ただし、あまりに芳香族ポリカーボネート組成物の温度を上昇させると芳香族ポリカーボネートもしくは芳香族ポリカーボネート組成物中に含まれる各種添加剤の分解が起こり好ましくない。上限温度としては、かかる芳香族ポリカーボネートおよび各種添加剤の分解がほとんど起こらないか、物性の面等で問題の起こらない範囲に設定すべきである。かかる上限温度はより具体的には380℃、好ましくは370℃、さらに好ましくは350℃、特に好ましくは340℃である。

【0034】かかるディスク基板および該芳香族ポリカーボネート組成物のエンタルピー緩和量を特定範囲にするには、熔融状態にある上記特定の芳香族ポリカーボネート組成物を分子運動が完全に凍結される温度範囲に、中でも(0.5×Tgp-20)℃以下の温度範囲、特に好ましくは0℃~30℃、更に好ましくは0℃~20℃の温度まで2秒、さらに好ましくは1秒以内、特に好ましくは0.5秒以内に冷却した上記特定の芳香族ポリカーボネート組成物を成形することにより達成できる。なお、ここでTgpは当該芳香族ポリカーボネートのガラス転移点である。

【0035】たとえば本発明の特定の芳香族ポリカーボネート組成物を熔融混練機より押出しペレット化するとき、あるいはエステル交換法により熔融重合された後、まだ熔融状態にある芳香族ポリカーボネートに、本発明に係る脂肪族モノカルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステルを含む各種添加剤を添加し芳香族ポリカーボネート組成物とした後、冷却溶媒中にノズルより押し出し、冷却固化させるとき、ノズル径を適度に制御し上記冷却条件を満たすように設定する方法がもっとも実用的である。

【0036】すなわちノズルより押し出された芳香族ポリカーボネート組成物のストランドを、十分急速に冷却されるように直径が3mm以下、さらに好ましくは2.5mm以下、より好ましくは2mm以下、特に好ましくは1.5mm以下の太さとなるような速度で冷媒中に引き取り冷却する。

【0037】冷媒の冷却開始温度は0℃近傍あるいはそ

11

れ以下であるのが好ましい。冷媒としては、各種冷媒、例えば液体窒素、ドライアイス冷却メタノール等が好適に使用できる。氷水がもっとも便利で温度管理も容易で好ましい。

【0038】なお、上記において、上記の昇温と冷却との操作は、芳香族ポリカーボネートの状態で行ってもよいが、上記のエステルと配合した芳香族ポリカーボネート組成物の状態で行うのがより好ましい。その際の溶融粘度は芳香族ポリカーボネート組成物の溶融粘度を意味する。

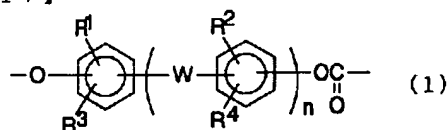
$$K = (T_{gd} - 144)^2 + (H2 - 2.5)^2 \quad (5)$$

で表されるK値が0～1.5の間になるように設定する。上記式(5)を満たすためには、緩和エンタルピーが上記式(4)を満たすような上記の製造条件に加えて、さらに芳香族ポリカーボネート組成物内およびディスク基板内の残留溶媒を減少させることが好ましく例示できる。残留溶媒を減少させるには通常の加熱乾燥手段と異なり、温度をあまり上げることなく減圧下で乾燥させることが好ましい。より具体的には20～100℃、好ましくは25～75℃の温度範囲で1333Pa(10mmHg)以下、好ましくは133Pa(1mmHg)以下の減圧下で1～10時間乾燥処理を行なうのが好ましい。

【0041】かかる条件を満足することにより、金型よりディスクを取り出すとき変形を抑制し、転写性を良好に維持できるとともにディスク基板の変形を抑制でき、機械特性を良好に維持できる。また本発明の芳香族ポリカーボネート組成物においては下記式(1)

【0042】

【化17】



【0043】[ここでR¹, R², R³およびR⁴は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、そしてWは単結合、炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数5～10のシクロアルキリデン基、炭素数5～10のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基またはスルホン基であり、nは0～2の整数を表す]で表される繰り返し単位、下記式(2)

【0044】

【化18】

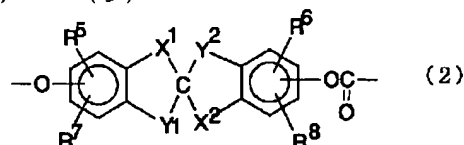
※

*【0039】また、冷却時の温度は、ペレットの表面温度を意味する。また、上記の冷却媒体の冷却開始温度とはペレットと接触する直前の温度を意味する。たとえば冷却媒体中にストランドを導入する場合は、このストランドが最初に冷却媒体と接触する場所における冷却媒体の温度である。

【0040】本発明の更なる好ましい実施態様においてはディスク基板のガラス転移温度をT_{gd}(℃)、芳香族ポリカーボネート組成物のエンタルピー緩和量をH2

*10 としたとき下記式(5)

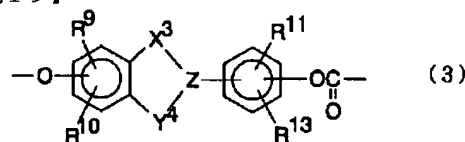
※



【0045】[ここでR⁵, R⁶, R⁷およびR⁸は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、X¹, X², Y¹, Y²は互いに独立に炭素数1～5のアルキレン基である]で表される繰り返し単位および下記式(3)

【0046】

【化19】



30 【0047】[ここでR⁹, R¹⁰, R¹¹およびR¹³は互いに独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、X³およびY⁴は互いに独立に単結合、炭素数1～5のアルキレン基である。但しX³およびY⁴同時に単結合である場合は除き、Zは3個の結合手を有する同一の炭素原子を含む炭素数1～6の炭化水素基である]で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を主たる繰り返し単位とし、そして粘度平均分子量が12,000～17,000である芳香族ポリカーボネートならびに炭素数10～25の脂肪族モノカルボン酸と炭素数2～10の脂肪族多価アルコールとのエステルを含有してなる芳香族ポリカーボネート組成物よりなる。

【0048】該芳香族ポリカーボネートとしては上記式(1)中、R¹, R², R³およびR⁴は具体的には互いに独立に水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数1～10のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～10のアラルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基が挙げられる。Wは具体的には単結合；エチ

15

酸、

【0066】

【化24】



【0067】等があげられる。

【0068】また、その他不飽和モノカルボン酸である、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、5, 8, 11, 14-エイコサテトラエン酸、4, 7, 10, 13, 16, 19-ドコサヘキサエン酸、その他、オレイルサルコシン等が例示される。

【0069】また本発明にいう炭素数2~10の脂肪族多価アルコールとしては具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-アプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、あるいは1, 4-ブテンジオール、さらにはソルビトール、ソルビタン、ショ糖等が例示される。

【0070】これら脂肪族モノモノカルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル具体例としては、上記脂肪族モノカルボン酸のすくなくとも一種と、脂肪族多価アルコールのすくなくとも一種とのエステルが示される。

【0071】具体的には、エチレングリコールモノイソパルミテート、エチレングリコールジステアレート、プロピレングリコールジオレート、プロピレングリコールモノイソミリステート、1, 4-ブタンジオールジイソパルミテート、1, 4-ブテンジオールジイソステアレート、1, 4-ブテンジオールモノステアレート、1, 4-ブテンジオールジステアレート、グリセロールモノラウレート、グリセロールモノミリステート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノベヘネート、グリセロールモノイソミリステート、グリセロールモノイソステアレート、グリセロールモノオレート、グリセロールモノリノレート、グリセロールジパルミテート、グリセロールジステアレート、グリセロールジイソパルミテート、グリセロールジイソステアレート、グリセロールジオレート、グリセロールステアレートイソパルミテート、グリセロールトリミリステート、グリセロールトリステアレート、グリセロールトリベヘネート、グリセロールトリイソステアレート、トリメチロールプロパンモノステアレート、トリメチロールプロパンモノベヘネート、トリメチロールプロパンモノイソパルミテート、トリメチロールプロパンモノオレート、トリメチロールプロパンジパルミテート、トリメチロールプロパンジイソステアレート、トリメチロールプロパントリステアレート、トリメチロールプロパントリイソミリステート、トリメチロールプロパントリオレート、ペンタエ

16

スリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールジイソパルミテート、ペンタエリスリトールトリオレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトライソパルミテート、ペンタエリスリトールジオレートジステアレート、その他ソルビタンモノステアレート、ショ糖ジイソステアレート等が例示される。

【0072】これらの中で、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのエステル類が好ましく使用される。

【0073】そのほか、以下例示する離型剤を所望により併用してもよい。

【0074】すなわち、炭化水素系離型剤としては、天然パラフィンワックス類、合成パラフィンワックス類、ポリエチレンワックス、フルオロカーボン類等を、脂肪酸系離型剤としてはステアリン酸等の高級脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸等のオキシ脂肪酸等を、脂肪酸アミド系離型剤としてはエチレンビスステアリルアミドなどの脂肪酸アミド、エルカ酸アミド等のアルキレン脂肪酸アミド類を、アルコール系離型剤としてはステアリルアルコール、セチルアルコールなどの脂肪族アルコールを、多価アルコールとしてはポリグリコール、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン類などをあげることができる。その他ポリシロキサン類も使用可能である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0075】さらに本発明における組成物は該芳香族ポリカーボネート100重量部に対して、炭素数10~25の脂肪族モノカルボン酸と炭素数2~10の脂肪族多価アルコールとのエステルの他に、さらにリンオキソ酸を0.000001~0.01重量部含有することが好ましい。該リンオキソ酸としては具体的にはリン酸、ホスホン酸、亜リン酸、ホスフィン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ピロ亜リン酸、メタリン酸、ガラス状リン酸および氷状リン酸、並びにいわゆるベテロ酸として知られる、リントングステン酸、リンモリブデン酸等が挙げられる。これらの中でも、リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、亜リン酸、ピロ亜リン酸などが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0076】(芳香族ポリカーボネートの製造方法)本発明の芳香族ポリカーボネートは、好ましくは芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結形成性前駆体とから溶液法(界面重合法)または熔融重縮合法(エステル交換法)で製造される。より好ましいのは芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエスエテルとエステル交換触媒の存在下に熔融重縮合法により製造される。

【0077】熔融重縮合法で製造された芳香族ポリカーボネートのうち、本発明においては、エステル交換触媒の存在下重縮合された芳香族ポリカーボネート、とりわけエステル交換触媒としてアルカリ金属化合物、例えば

リチウム化合物、カリウム化合物、ルビジウム化合物およびセシウム化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属化合物（以下リチウム金属化合物等と略称することがある）を含有するエステル交換触媒の存在下に重縮合された芳香族ポリカーボネートが、本発明の目的に対し好適に使用される。また本発明においては、エステル交換触媒として第4級アンモニウム化合物および第4級ホスホニウム化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有するものも好適に使用される。

【0078】本発明で触媒として好適に使用されるアルカリ金属化合物は、リチウム金属化合物等を含有する金属化合物である。リチウム金属化合物等を単独、リチウム金属化合物等を複数、あるいはリチウム金属化合物等とアルカリ土類金属化合物を併用する複合触媒として使用することも好ましい一態様として挙げられる。

【0079】リチウム金属化合物等の内、リチウム化合物、カリウム化合物、セシウム化合物が、なかでもリチウム化合物およびセシウム化合物より選択される少なくとも1種を含有する金属化合物が好適である。複合触媒として使用する場合、リチウム／ナトリウム、リチウム／セシウム、ナトリウム／セシウムの組み合わせがより好ましい。

【0080】これらの金属化合物を含有するエステル交換触媒を使用して得られた芳香族ポリカーボネートの組成物より、光ディスク基板を成形した場合、転写性の向上とともに、ディスク色相の安定化のメリットもまた大きい。

【0081】すなわち長時間連続してディスク基板を成形したとき、得られたディスク基板間の色相の差が小さいとともに、成形を一時、例えば10分間程度中断して再度成形を開始した場合でも、再開直後の最初の数ショットを含めて色相の変動は黄変度（ ΔE 値）でみても3以下におさえることが可能となる。

【0082】アルカリ金属化合物としてはたとえば水酸化物、炭化水素化合物、炭酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩等のモノカルボン酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩、水素化硼素塩、リン酸水素化合物、ビスフェノール、フェノールの塩等が挙げられる。

【0083】具体例としては水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸リチウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、酢酸ルビジウム、硝酸セシウム、亜硝酸リチウム、亜硫酸カリウム、シアン酸リチウム、シアン酸セシウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化硼素リチウム、テトラフェニル化硼素カリウム、安息香酸ルビジウム、亜リン酸ジリチウム、次亜リン酸カリウム、リン酸水素ジリチウム、リン酸トリリチウム、ビスフェノールAのジリチウム塩、モノリチウム

塩、リチウムナトリウム塩、フェノールのセシウム塩などが挙げられる。

【0084】本発明におけるこれらのエステル交換触媒の使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モル当りアルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物の総量として、好ましくは0.01～5 μ 化学当量、より好ましくは0.02～3 μ 化学当量であり、さらに好ましくは0.02～2.5 μ 化学当量の範囲である。

【0085】リチウム金属化合物等の使用量は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物の総量に対し化学当量比で、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.4以上、更に好ましくは0.5、特に好ましくは0.7以上の量比が選択される。

【0086】かかる量比でリチウム金属化合物等を使用することにより、熔融重合の結果生成する分岐構造、分解構造等の芳香族ポリカーボネート分子構造特性を、転写性向上に好適な構造と合致せしめるものと推察される。

【0087】エステル交換法による芳香族ポリカーボネートの製造には、従来各種触媒が提案されているが、いずれも得られる芳香族ポリカーボネートの色調、熱成形時の安定性、あるいは耐加水分解性等の向上を目的としたものであり、本発明の如く転写性向上を意図したものは見当たらない。

【0088】また、本発明においては芳香族ポリカーボネートのエステル交換速度を早め芳香族ポリカーボネートの生産効率を向上させる目的で含窒素塩基性化合物、および／または含リン塩基性化合物を併用することが好ましい。それらの中でも第4級アンモニウム化合物および第4級ホスホニウム化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いるのが好ましい。

【0089】これら含窒素塩基性化合物の具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、などのアルキル、アリール、アルキルアリール基などを有する第4級アンモニウムヒドロキシド類；テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムフェノキシド、テトラブチルアンモニウム炭酸塩、ベンジルトリメチルアンモニウム安息香酸塩などのアルキル、アリール、アルキルアリール基などを有する塩基性アンモニウム塩類；トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミンなどの第三級アミン類；あるいはテトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどの塩基性塩などを挙げることができる。

【0090】また含リン塩基性化合物の具体例としてはたとえばテトラブチルホスホニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルホスホニウムヒドロキシド、などのアルキル、アリール、アルキルアリール基などを有する第4級ホスホニウムヒドロキシド類、あるいはテトラメチル

ホスホニウムボロハイドライド、テトラブチルホスホニウムボロハイドライド、テトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレート、などの塩基性塩などを挙げることができる。

【0091】上記含窒素塩基性化合物、含リン塩基性化合物は、塩基性窒素原子あるいは塩基性リン原子が芳香族ジヒドロキシ化合物の1モルに対し、10～1000 μ 化学当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい使用割合は同じ基準に対し20～500 μ 化学当量となる割合である。特に好ましい割合は同じ基準に対し50～500 μ 化学当量となる割合である。

【0092】本発明で好適に使用される芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、2, 2, 2', 2'-テトラヒドロ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビス[1H-インデン]-6, 6'-ジオール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル等があげられる。これらは単独または2種以上を混合して使用できる。

【0093】なかでもビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンおよび α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種のビスフェノールを用いて得られる単独重合体または共重合体が好ましく、特にビスフェノールAの単独重合体およびビスフェノールAを主とする共重合体が好ま

しく使用される。

【0094】そのほか従来公知に手法により、上記以外の各種モノマーを本発明の目的に反しない範囲で、所望の目的のため芳香族ポリカーボネート主鎖中に組み込むことも可能である。

【0095】例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、トリシクロデカンジメタノール等の脂肪族、脂環式のジオール、ポリオール類があげられる。

【0096】1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物類、乳酸、パラヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の脂肪族、芳香族のオキシモノカルボン酸類、アジピン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジモノカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸等のジモノカルボン酸類、ポリモノカルボン酸類等も例示される。

【0097】本発明においてカーボネート結合形成性前駆体としては、炭酸ジエステルが好ましく用いられる。該炭酸ジエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1～4のアルキル基などを持つ炭酸ジエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

【0098】これらの芳香族ジヒドロキシ化合物、炭酸ジエステルおよびエステル交換触媒を用いて、公知の手法により本発明の主たる繰返し単位が上記式(1)、(2)、(3)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を主たる繰返し単位とする芳香族ポリカーボネートが得られる。

【0099】(末端基)本発明における芳香族ポリカーボネートは、主たる末端基構造としてアリールオキシ基とフェノール性水酸基よりなり、さらにアリールオキシ基とフェノール性水酸基の合計量に対するフェノール性水酸基の割合(以下フェノール性末端基濃度と称する)が5～60モル%であることが好ましい。更に好ましくは、フェノール性末端基濃度が10～50モル%、さらに好ましくは、10～40モル%、特段に好ましくは15～30モル%であることを特徴とする。かかる量比でフェノール性水酸基が含有されることにより、芳香族ポリカーボネート分子末端の運動性が、転写性を良好にする範囲に制御される。

【0100】フェノール性末端基濃度を5モル%より減少させても更なる転写性の向上は少ない。またフェノール

21

ル性末端基濃度を60モル%を超える値にしたときは、該芳香族ポリカーボネートより得られる組成物の射出成形時、酸化反応に起因すると推測される成形品の焼けが発生し本発明の目的に好ましくない。

【0101】アリールオキシ基としては炭素数1~20の炭化水素基、置換あるいは無置換のフェニールオキシ基が好ましく選択される。樹脂熱安定性の点から置換基としては、第3級アルキル基、第3級アラルキル基、アリール基あるいは単に水素原子のものが好ましい。ベンジル位に水素原子を有するものも、耐活性放射線の向上など所望の目的を有する場合、使用可能であるが、熱、熱老化、熱分解等に対する安定性の観点よりは避けたほうがよい。

【0102】転写性の観点より好ましいアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェニルオキシ基、4-tert-アミルフェニルオキシ基、4-フェニルフェニルオキシ基、4-クミルフェニルオキシ基等である。

【0103】界面重合法では分子量調節剤により末端フェノール性末端基濃度は5~60モル%の範囲に抑えられるが、熔融重合法においては、化学反応論的にフェノール性末端基濃度が60モル%、あるいはそれ以上のものが製造されやすいため、積極的にフェノール性水酸基を減少させる必要がある。

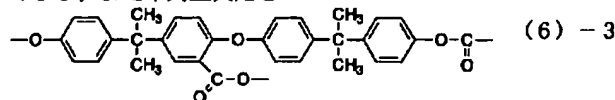
【0104】すなわちフェノール性末端基濃度を上記範囲内にするには、以下記述する従来公知の1)あるいは2)の方法で達成しうる。

【0105】1) 重合原料仕込みモル比制御法

重合反応仕込み時のDPC(ジフェニルカーボネート)類/BPA(ビスフェノールA)類のモル比を高める。たとえば重合反応装置の特徴を考え1.03から1.10の間に設定する。

【0106】2) 末端封止法

重合反応終了時点において例えば、米国特許第5696222号明細書記載の方法に従い、上記文献中記載のサリチル酸エステル系化合物により末端のフェノール性水酸基を封止する。サリチル酸エステル系化合物により末端のフェノール性水酸基を封止する場合、サリチル酸エステル系化合物の使用量は封止反応前の末端のフェノール性水酸基の1化学当量当たり、好ましくは0.8~1.0モル、より好ましくは0.8~5モル、特に好ましくは0.9~2モルの範囲である。かかる量比で添加することにより、末端のフェノール性水酸基の80モル%以上を好適に封止することができる。また本封止反応を*



【0114】で表される分岐単位を芳香族ポリカーボネート中のカーボネート結合1モルに対し0.001~

*行う時、上記特許記載の触媒を使用するのが好ましい。

【0107】このフェノール性末端基濃度の低減は、重合触媒を失活させる以前の段階において好ましく実施される。

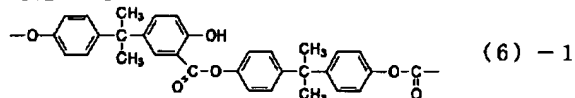
【0108】該サリチル酸エステル系化合物としては、米国特許第5696222号明細書記載のサリチル酸エステル系化合物が好ましく使用できる。具体的には、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートのごとき2-メトキシカルボニルフェニルアリールカーボネート類、2-メトキシカルボニルフェニルラウリルカーボネートのごとき2-メトキシカルボニルフェニルアルキルカーボネート類、(2-メトキシカルボニルフェニル)ベンゾエートのごとき芳香族モノカルボン酸の(2'-メトキシカルボニルフェニル)エステル、(2-メトキシカルボニルフェニル)ステアレート、ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)アジバートのごとき脂肪族モノカルボン酸エステルが挙げられる。

【0109】また本発明における芳香族ポリカーボネートは、本発明の目的に反しない範囲で、芳香族ポリカーボネート主鎖中に三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐芳香族ポリカーボネート、芳香族または脂肪族の二官能性モノカルボン酸を共重合した芳香族ポリエステルカーボネートあるいはかかる芳香族ポリカーボネートの2種以上を混合した混合物であることができる。

【0110】(芳香族ポリカーボネートの分岐単位)本発明においてエステル交換法による芳香族ポリカーボネートおよびその組成物の射出成形、射出圧縮成形時の転写性をより一層良好に実施するため、芳香族ポリカーボネートが下記式(6)-1~3

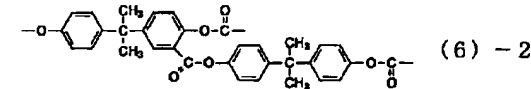
【0111】

【化25】



【0112】

【化26】



【0113】

【化27】

※0.15モル%含有することが好ましい。さらに好ましくは0.005~0.1モル%、特に好ましくは0.0

0.7～0.1モル%の範囲である。かかる構造単位が存在により、本発明の組成物の転写性の向上に好ましい効果が見られる。

【0115】(オリゴマー含有量) 本発明において芳香族ポリカーボネートおよびその組成物は、その射出成形、射出圧縮成形時の転写性をより一層良好に実施するため粘度平均分子量1050以下の芳香族ポリカーボネート低分子量体を0.01～2重量%含有することが好ましい。

【0116】これらオリゴマー中環状オリゴマーが存在すると転写性により有効な結果を与え、とりわけこれらのオリゴマー中環状オリゴマーと線状オリゴマーとが重量比で2/8～8/2で存在するのが好ましい。

【0117】(溶融粘度安定化) 本発明においては、分子量の低下や着色の起こりにくい芳香族ポリカーボネートおよび芳香族ポリカーボネート組成物を得るために、溶融芳香族ポリカーボネートおよび溶融芳香族ポリカーボネート組成物の溶融粘度安定性もまた重要である。

【0118】溶融芳香族ポリカーボネートおよび溶融芳香族ポリカーボネート組成物の溶融粘度安定性は、乾燥した試料につき、窒素気流下、せん断速度1rad/sec、290℃で30分間測定した溶融粘度の変化の絶対値で評価し、1分あたりの変化率で表す。この値が大きいと芳香族ポリカーボネートの加水分解劣化が促進されることがある。実際の耐加水分解安定性を確保するためにはこの値を0.5%以下にしておくことが十分と判断される。そのために特に重合後に溶融粘度安定化剤を用いて溶融粘度を安定化することが好ましい。

【0119】本発明における該溶融粘度安定化剤は、芳香族ポリカーボネート製造時に使用する重合触媒の活性の一部または全部を失活させる作用もある。

【0120】溶融粘度安定化剤を添加する方法としては、例えば重合後に芳香族ポリカーボネートが溶融状態にある間に添加してもよいし、一旦芳香族ポリカーボネートをペレタイズした後、再溶融し添加してもよい。前者においては、反応槽内または押し出し機内の反応生成物である芳香族ポリカーボネートが溶融状態にある間に溶融粘度安定化剤を添加してもよいし、また重合後得られた芳香族ポリカーボネートが反応槽から押し出し機を

通ってペレタイズされる間に、溶融粘度安定化剤を添加して混練することもできる。

【0121】溶融粘度安定化剤としては公知の剤が使用でき、得られるポリマーの色相や耐熱性、耐沸水性などの物性の向上に対する効果が大きい点から、有機スルホン酸の塩、有機スルホン酸エステル、有機スルホン酸無水物、有機スルホン酸ベタインなどのスルホン酸化合物、なかでもスルホン酸のホスホニウム塩および/またはスルホン酸のアンモニウム塩を使用することが好ましい。そのなかでも特に、ドデシルベンゼンスルホン酸テ

トラブチルアンモニウム塩などが好ましい例として挙げられる。

【0122】(他の安定剤) また、本発明の芳香族ポリカーボネート組成物には、分子量の低下や色相の悪化を防止するために熱安定剤を配合することができる。かかる熱安定剤としては、例えば、次亜燐酸、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸およびこれらのエステル等が挙げられる。エステルとしては、例えばトリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、4,4'-ビフェニレンジホスホフィン酸テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)、トリメチルホスフェートおよびベンゼンホスホン酸ジメチルが好ましく使用される。これらの熱安定剤は、単独でもしくは2種以上混合して用いてもよい。かかる熱安定剤の配合量は、本発明の芳香族ポリカーボネート組成物100重量部に対して0.0001～1重量部が好ましく、0.0005～0.5重量部がより好ましく、0.001～0.1重量部が更に好ましい。

【0123】本発明で言う光記録媒体とは、レーザー光などの光によって情報の記録、再生および/または消去を行う記録媒体のことである。具体的には再生専用のコンパクトディスクやビデオディスク、追記可能な光ディスク、書き換え化合物な光磁気ディスク、相変化ディスクなどを包含する。これらのディスクの中でも各種のものが提案されているが、樹脂の転写性が厳しくなる0.6mm厚さの基板を用いるDVD-RAM、ASMO、90mm1.3GB相変化ディスクなどに特に好適に用いられる。そして本発明の光記録媒体基板上に記録層を設置し、こうした光記録媒体を構成することで欠陥セクタのない、かつ優れた光学特性を有するものを得ることができる。

【0124】本発明は現在の光記録媒体の主流である1.2mmの厚さのディスク基板に用いられる。その他の厚みのディスク基板、特に最近開発が行われている0.6mm前後の厚みのディスク基板では基板を成形する金型キャビティーでの冷却条件が厳しくなっているものに対しても有効に適用できる。

【0125】本発明に係るディスク基板を本発明の組成物ペレットより成形するための成形装置、成形条件としては、従来公知の装置、成形条件を利用できる。

【0126】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0127】(分析)

1) 固有粘度 $[\eta]$
塩化メチレン中、20℃、ウペローデ粘度管にて測定した。固有粘度より粘度平均分子量 M_w は下記数式(12)より計算した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_w^{0.83} \quad (12)$$

【0128】2) 末端基量およびフェノール性末端基濃度

サンプル0.02gを0.4mLの重クロロホルムに溶解し、20℃で¹H-NMR(日本電子社製EX-270)を用いて、末端のフェノール性水酸基濃度(eq/10⁶gPC)、末端のアリールオキシ基濃度(eq/10⁶gPC)を測定し、これらの値からフェノール性末端基濃度を算出した。

【0129】3) 溶融粘度安定性

レオメトリックス社のRAA型流動解析装置を用い窒素気流下、剪断速度1rad/秒、290℃で測定した溶融粘度の変化の絶対値を30分間測定し、1分間当たりの変化率を求めた。芳香族ポリカーボネート組成物の短期、長期安定性が良好であるためには、この値が0.5%を超えてはならない。

【0130】4) 分岐単位の定量

サンプル0.1gを精秤し、テトラヒドロフラン5mLに溶解し、5N水酸化ナトリウムのメタノール溶液1mLを添加、室温で2hr攪拌加水分解した。ついで濃塩酸0.6mLを加え、逆相液体クロマトグラフィーにより定量した。測定条件は次の通りである。

【0131】UV検出器;波長300nm

カラム;InertsilのODS-3(ジエールサイエンス社製)

溶離液;メタノール/1重量%磷酸水溶液の混合溶離液
分析条件;カラム温度25℃、メタノール/1重量%磷酸水溶液混合比率、20/80から開始、100/0までのグラジエント条件下、式(6)-1~3の分岐単位を加水分解した構造の標準物質で検量線を作成、定量した。

【0132】5) 芳香族ポリカーボネート組成物およびディスク基板のエンタルピー緩和量

芳香族ポリカーボネート組成物またはディスク基板のサンプルより、約10mgの試料を切り出し、DSC測定において第1サイクルでは室温から20℃/分の速度で330℃まで昇温し、次いで液体窒素で試料を急冷後、第2サイクルでは再度室温から20℃/分で330℃まで昇温し、測定を行った。

【0133】すなわち、図2に示すごとく、DSCカーブ1がほぼ直線的に推移する50℃からonset温度(T_g近傍において直線より外れる温度)-5℃までのデータから最小二乗法により近似直線2を作成し、該近似直線2とDSCカーブ1との差分を(T_g-5)℃から(T_g+10)℃まで積分して吸熱量を計算し(図2の斜線部分)、試料重量で除して規格化した。

【0134】6) 加水分解安定性

サンプルをオートクレーブ中、純水で120℃×10hr処理し、粘度平均分子量の低下割合を測定し、3%以上低下したものはNG、それ未満のものをOKと判定した。溶融粘度安定性が1.0を超えるものは全てNGで

あった。

【0135】7) ディスク基板の成形

ディスク基板を成形するため日精樹脂工業(株)製射出成形機(型名MO40D3H)を使用し、金型とスタンパーには記憶容量2.6GBの相変化型光記録媒体基板用(ディスク径120mm、厚さ0.6mm)のものをを用いた。金型温度は可動部を123℃、固定部を128℃とした。またカッター、スプルーの温度は60℃とした。樹脂温度はシリンダー温度で380℃とした。射出速度250mm/秒で芳香族ポリカーボネート組成物を金型キャビティーに充填し基板を成形した。

【0136】8) 転写性の評価

転写性の評価はセイコー電子工業製原子間力顕微鏡(AFM)SFA-300を用いて、基板表面の形状を測定した。

【0137】図1には転写性評価のための基板表面の断面形状を示す。図1において、符号Lはランド面を、符号Gはグルーブ面を表す。ランド面Lとグルーブ面Gとの間隔Aがランド高さをあらわす。

【0138】また、ランド面Lおよびグルーブ面Gからランド高さの10%中に入ったラインc、dと、断面形状の斜面をなす辺との交点同士を結んだ直線がdとなす角度をランド角(θ)とした。

【0139】転写性の評価は、この断面形状におけるランド高さとランド角度により行った。なお、基板内周より外周の方が、転写性確保が厳しいことが知られているため、半径58mm位置(58r)で評価を行った。

【0140】なおこのスタンパーからガラス/2P法で作製した完全転写サンプルでは、dとθはそれぞれ69nm、34度であった。そこで、転写性良否をそれぞれ以下のように判定した。

【0141】ランド高さ:67nm以下;不良(NG)、67nm超~68nm;良好(OK)、68nm超~69nm;優秀合格。

【0142】ランド角(θ):33.5度以下;不良(NG)、33.5度超~34度;良好(OK)、34度超~35度;優秀合格。

【0143】なお、一つの評価に用いたランド高さとランド角とのデータ数は1サンプル当たり10個であり、平均値を求めた。

【0144】<芳香族ポリカーボネートの製造例>

[参考例1](PC-1の製造例)

攪拌装置、精留塔および減圧装置を備えた反応槽に、精製BPAを137重量部、精製DPCを133重量部および重合触媒としてビスフェノールAリチウム塩7.2×10⁻⁵重量部(1μ当量/BPA1モル)、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド5×10⁻³重量部を仕込んで窒素雰囲気下180℃で溶融した。

【0145】攪拌下、反応槽内を13.33kPa(100mmHg)に減圧し、生成するフェノールを溜去し

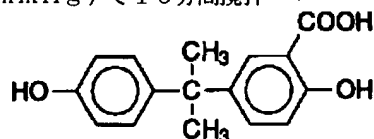
27

ながら20分間反応させた。次に200℃に昇温した後、徐々に減圧し、4.000kPa(30mmHg)で更に20分間反応させた。さらに徐々に昇温しつつ、220℃で20分間、240℃で20分間、260℃で20分間反応させ、その後、260℃に達した時点で、徐々に減圧を強化し2.666kPa(20mmHg)で10分間、1.333kPa(10mmHg)で5分間反応を続行し、最終的に260℃/66.7Pa(0.5mmHg)で粘度平均分子量が15,300になるまで反応せしめた。その後ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩(表中を含め本明細書中ではDBSPと略称する)7.0×10⁻⁴重量部を添加し、260℃、66.7Pa(0.5mmHg)で10分間撹拌した。

【0146】得られた芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量は15300、フェノール性水酸基濃度は130(eq/10⁶gPC)[40.5モル%/全末端]、アリールオキシ基濃度は191(eq/10⁶gPC)、分岐単位量は0.03モル%、溶融粘度安定性は0%であった。

【0147】[参考例2](PC-2の製造例)

参考例1において粘度平均分子量が15,300になるまで反応させた後、さらに2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート(表中を含め本明細書中ではSAMと略称)を2.62×10⁻²重量部添加し、260℃、133.3Pa(1mmHg)で10分間撹拌



(13)

【0152】の化合物の0.21重量部を原料中にさらに添加して重合を行った。得られた芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量は15300、フェノール性水酸基濃度は48(eq/10⁶gPC)[20モル%/全末端]、フェノキシ基濃度は191(eq/10⁶gPC)、分岐単位量は0.15モル%、溶融粘度安定性は0%であった。

【0153】[参考例5](PC-5の製造例)

ホスゲン吹き込み管、温度計および撹拌機を設けた、容量5Lの反応槽に、ビスフェノールAの502.8g(2.21モル)、7.2重量%水酸化ナトリウム水溶液の2.21L(水酸化ナトリウム4.19モル)および、ハイドロサルファイトナトリウムの0.98g(0.0056モル)を仕込んで溶解し、撹拌下、塩化メチレンの1.27Lおよび48.5重量%水酸化ナトリウム水溶液の80.70g(水酸化ナトリウム、0.98モル)を加えた後、ホスゲン250.80g(0.253モル)を25℃で180分かけて加え、ホスゲン化反応を行った。

28

*し、その後DBSPを、7.0×10⁻⁴重量部添加し、260℃、66.7Pa(0.5mmHg)で10分間撹拌した。

【0148】得られた芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量は15,300、フェノール性水酸基濃度は48(eq/10⁶gPC)[20モル%/全末端]、フェノキシ基濃度は191(eq/10⁶gPC)、分岐単位量は0.03モル%、溶融粘度安定性は0%であった。

10 【0149】[参考例3](PC-3の製造例)

参考例2においてビスフェノールA2リチウム塩7.1×10⁻⁵重量部(1μ当量/BPA1モル)に代えナトリウムフェノキシドを3.5×10⁻⁵重量部(0.5μ当量/BPA1モル)使用し、またDBSPを3.5×10⁻⁴重量部に変更して、粘度平均分子量は15,300、フェノール性水酸基濃度は48(eq/10⁶gPC)[20モル%/全末端]、フェノキシ基濃度は191(eq/10⁶gPC)、分岐単位量は0.03モル%、溶融粘度安定性は0%の芳香族ポリカーボネートを

20

【0150】[参考例4](PC-4の製造例)

参考例2において、上記式(6)-1,2の分岐単位の構成成分である下記式(13)

【0151】

【化28】

※【0154】ホスゲン化終了後p-tert-ブチルフェノールの17.51g(0.117モル)および48.5重量%水酸化ナトリウム水溶液の80.40g(0.97モル)および触媒としてトリエチルアミンの1.81mL(0.013モル)を加え、33℃に保持し2時間撹拌して反応を終了させた。反応混合液より塩化メチレン層を分離し、水洗を5回繰り返し精製して、粘度平均分子量が15300、フェノール性水酸基濃度が15(eq/10⁶gPC)[6モル%/全末端]、フェノキシ基濃度が224(eq/10⁶gPC)、分岐単位量が0.001モル%以下、溶融粘度安定性が0.1%の芳香族ポリカーボネートを

【0155】[参考例6](PC-6の製造例)

参考例2において重合触媒のビスフェノール2リチウム塩に代え、水酸化セシウム1.8×10⁻⁵重量部(0.2μ当量/BPA1モル)を使用し重合を行った。重合後SAMを加え、更にDBSP1.4×10⁻⁴重量部を加え、最終的に粘度平均分子量が15300、フェノール性水酸基濃度が48(eq/10⁶gPC)[20モ

※50

ル%/全末端]、フェノキシ基濃度が191 (eq/10⁶gPC)、分岐単位量が0.03モル%、熔融粘度安定性が0%の芳香族ポリカーボネートを得た。

【0156】[参考例7, 8] (PC-7, 8の製造例)

参考例2において重合触媒のビスフェノール2リチウム塩に代え、参考例7においては水酸化セシウム/水酸化ナトリウムを0.2/0.1 (μ当量/BPA1モル) 使用し、参考例8においては水酸化リチウム/水酸化ナトリウム0.7/0.2 (μ当量/BPA1モル) を使用して重合を行い、SAMおよびDBSPを参考例7においては2.1×10⁻⁴重量部、参考例8においては6.3×10⁻⁴重量部使用し、最終的に両者共、粘度平均分子量が15,300、フェノール性水酸基濃度が48 (eq/10⁶gPC) [20モル%/全末端]、フェノキシ基濃度が191 (eq/10⁶gPC)、分岐単位量が0.03モル%、熔融粘度安定性が0%の芳香族ポリカーボネートを得た。

【0157】[参考例9, 10] (PC-9, 10)

参考例9においては、参考例6の重合触媒のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代え、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド60μ当量/BPAを使用した。参考例10においては参考例6の重合触媒のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代えテトラメチルアンモニウムヒドロキシドとテトラエチルホスホニウムヒドロキシドを各々80μ当量/BPA1モル、20μ当量/BPA1モル使用して重合を行い、SAMおよびDBSPは参考例6に準じ、各々2.62×10⁻²重量部、2.1×10⁻⁴重量部し、最終的に両者共、粘度平均分子量

が15300、フェノール性水酸基濃度が48 (eq/10⁶gPC) [20モル%/全末端]、フェノキシ基濃度が192 (eq/10⁶gPC)、分岐単位量が0.03モル%、熔融粘度安定性が0%のポリカーボネートを得た。

【0158】[実施例1~14および比較例1, 2] (組成物ペレットの作成)

上記参考例の芳香族ポリカーボネートに、表1中に記載の種類および量のA) 脂肪酸エステル、B) 亜リン酸エステル、C) リン酸、亜リン酸またはリン酸エステル、およびD) フェノール系化合物の各成分を、タンブラーを使用して均一に混合した後、30mmφベント付き二軸押出機(神戸製鋼(株)製KTX-30)により、シリンダー温度350℃、1.33kPa(10mmHg)の真空度で脱揮しながら表1に記載の条件で芳香族ポリカーボネート組成物ペレットを製造した。

【0159】ペレット化の段階において、シリンダー温度を350℃としたため、この温度で剪断速度が1rad/secのときの樹脂の粘度はすべて250~300Pa-sであった。また、冷却開始後2秒時点でペレットの表面温度を測定したところ次のようであった。

【0160】

実施例1, 5~14 : 15℃

実施例2, 3, 4 : 25℃

比較例1, 2 : 87℃

上記のペレットを用い、前記した方法によりディスク基板を成形した。得られた結果を表1に記載する。

【0161】

【表1】

31

32

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリカーボネート種類	PC-2	PC-2	PC-6	PC-6	PC-7	PC-8	PC-3	PC-4
触媒金属種類	Li	Li	Cs	Cs	Cs/Na	Li/Na	Na	Li
触媒に用いた化合物種類	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH
フェノール性末端基濃度 (E%)	20	20	20	20	20	20	20	20
分岐率位置 (E%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.15
組成物として添加する各種添加剤								
A) 脂肪酸エステル 種類	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
量 (wtppm)	350	350	500	500	350	350	350	350
B) 亜燐酸エステル 種類	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
量 (wtppm)	50	50	50	50	50	50	50	50
C) 燐酸、燐酸エステル等 種類	なし	なし	C3	C3	C1	C2	C1/C3	C1/C3
量 (wtppm)	0	0	50	50	10	10	10/50	10/50
D) フェノール系化合物 種類	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
量 (wtppm)	0	0	0	0	0	0	0	0
ベレット製造条件								
シリンダー温度 (°C)	290	290	290	290	290	290	290	290
冷却水温度 (°C) (注2*)	0	60	-5	60	-5	-5	0	0
ストランド太さ (mm)	1~1.5	2.5~3	1~1.5	2.6~3.1	1~1.5	1~1.5	1~1.5	1~1.5
物性								
ディスクの179比 緩和量H1 (J/g)	2.8	3.9	2.1	3.6	2.0	2.1	2.7	2.4
組成物の179比 緩和量H2 (J/g)	2.8	3.1	2.4	3.1	2.4	2.2	3.0	2.9
H1/H2	1.0	1.3	0.9	1.2	0.8	0.95	0.9	0.8
K値	0.4	1.4	1.0	1.4	1.0	1.1	1.3	1.2
ディスク基板への転写性								
ランド高さ (nm)	69	67~68	69	67~68	69	69	68~69	68
ランド角 (度)	35	33.5	35	33.5	35	35	34	34

(注1*) 触媒化合物

第4級アミン塩、第4級アンモニウム塩の総称

(注2*) 冷却水温度

TMAH; テトラメチルアンモニウムヒドライド、TEPH; テトラエチルアンモニウムヒドライド
0℃、-5℃の際には水にエチレングリコール等の不凍液を加えた。

A: 多価アルコール脂肪酸エステル

A1: グリセロール/ステアレート A2: グリセロール/イソステアレート (各/各/各=75/20/5重量比混合物)
A3: トリメチロール/パルミタレート A4: ペンタメチロール/トリステアレート

B: 亜燐酸エステル

B1: トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト B2: 4,4'-ビフェニルジホスフィン酸トリメチル(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)
B3: ビス(2,4-tert-ブチルフェニル)ペンタメチロールジホスファイト

C: 燐酸、亜燐酸、燐酸エステル

C1: 燐酸 C2: 亜燐酸 C3: 燐酸トリメチル C4: トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト
C5: ビス(2,4-tert-ブチルフェニル)ペンタメチロールジホスファイト

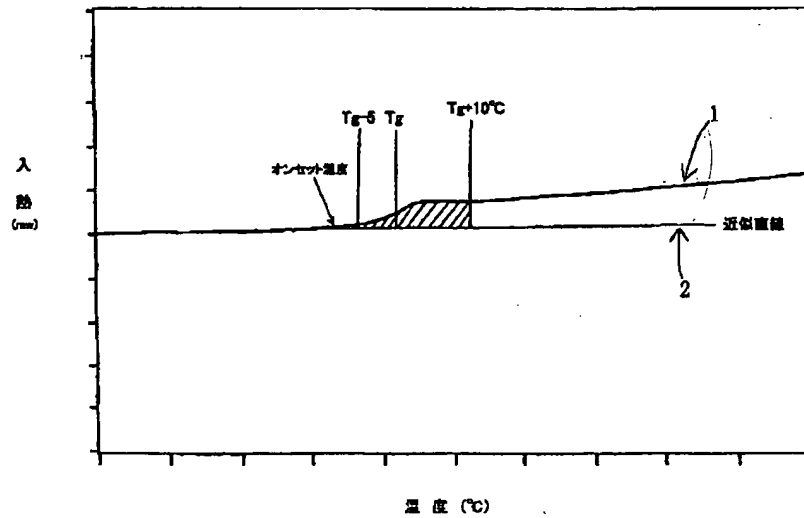
D: フェノール系化合物

D1: ステアリン-3-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピレート

【0162】

* * 【表2】

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード ¹ (参考)
C 0 8 K 5/103		C 0 8 K 5/103	
G 1 1 B 7/24	5 2 6	G 1 1 B 7/24	5 2 6 G
11/105	5 2 1	11/105	5 2 1 A

(72)発明者 影山 裕一
 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
 会社岩国研究センター内
 (72)発明者 佐々木 勝司
 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
 会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 4F071 AA50 AA81 AB25 AC10 AE22
 AF53 AH14 BA01 BB05 BC03
 4J002 CG011 CG021 DH027 DH037
 DH047 EH046 EW127 EW137
 FD166 GS00
 4J029 AA10 AB07 AC01 AC02 AD01
 AD07 AE05 BB10A BB11A
 BB12A BB13A BB13B BB15A
 BB15B BD09A BD09B BE05A
 BF14A BH02 DB07 DB11
 DB13 FC33 HA01 HC04A
 HC05A JA091 JA121 JA161
 JA201 JC091 JC631 JF021
 JF041 JF051 KB02 KE05
 5D029 KA07 KC11
 5D075 EE03 FG15